

10/522488

26 JAN 2005

PCT/JP 03/08258

30.06.03

REC'D 15 AUG 2003

WIPO PCT

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年11月22日

出願番号 Application Number: 特願2002-339875

[ST. 10/C]: [JP 2002-339875]

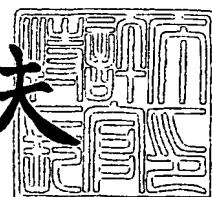
出願人 Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3061541

【書類名】 特許願
【整理番号】 R7468
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成14年11月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 29/38
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 佐々木 孝友
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 森 勇介
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 吉村 政志
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 川村 史朗
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 大前 邦途
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 岩橋 友也
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 森下 昌紀

【特許出願人】

【識別番号】 801000061

【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-223190

【出願日】 平成14年 7月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 発明の新規性の喪失の例外の規定の適用を受けるための
証明書 1

【援用の表示】 変更を要しないため省略する。

【包括委任状番号】 0205128

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 壱化ガリウム単結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 壱化ガリウム(GaN) 単結晶の製造方法であつて、窒素(N) 含有ガス存在下、ガリウム(Ga) と、ナトリウム(Na) と、アルカリ金属(Naを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを溶融し、壱化ガリウムの単結晶を成長させる製造方法。

【請求項2】 アルカリ金属が、リチウム(Li)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs) およびフランシウム(Fr) からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Br) およびラジウム(Ra) からなる群から選択された少なくとも一つである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 アルカリ金属(Naを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属として、カルシウム(Ca) を使用するで請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 ナトリウム(Na) とカルシウム(Ca) の合計に対するカルシウム(Ca) の比率が、0.1～99mol%の範囲である請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 前記溶融の条件が、温度100～1200℃、圧力100Pa～20MPa である請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 窒素(N) 含有ガスが、窒素(N₂) ガスおよびアンモニア(NH₃) ガスの少なくとも一方である請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 壱化ガリウム単結晶を予め準備し、これに前記溶融液を接触させ、前記単結晶を核にして新たな壱化ガリウム単結晶を成長させる請求項1から6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 核となる壱化ガリウム単結晶が、薄膜の形態である請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項8記載の製造方法

【請求項10】 透明単結晶を成長させる請求項1から9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】 請求項1から10のいずれかに記載の製造方法により得られた窒化ガリウムの単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化ガリウム（GaN）の単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来では、窒化ガリウムの単結晶を得るために、ガリウムと窒素ガスとを直接反応させることが行われていた（非特許文献1参照）。しかし、この場合、1300～1600°C、8000～17000 atm (0.81～1.72 MPa) という超高温高压を必要とする。この問題を解決するために、ナトリウム（Na）フラックス中で窒化ガリウム単結晶を育成する技術（以下、「Naフラックス法」ともいう）が開発された（例えば、特許文献1参照）。この方法によれば、加熱温度が600～800°Cと大幅に下がり、また圧力も、約50 atm（約50 MPa）程度まで下げることができる。しかし、この方法では、得られる単結晶が黒化し、品質に問題がある。また、この方法は、直接合成する場合に比べ、温度および圧力を大幅に下げができるとはいえ、まだ、条件としては厳しく、特に圧力のさらなる低下が求められている。

【0003】

【非特許文献1】

J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56, 639

【特許文献1】

米国特許公報5868837号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、従来よりも圧力条件を下げることができ、得られる単結晶の黒化が防止できる窒化ガリウム単結晶の製造方法の提供を、その目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の窒化ガリウム（GaN）単結晶の製造方法は、窒素（N）含有ガス存在下、ガリウム（Ga）と、ナトリウム（Na）と、アルカリ金属（Naを除く）およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを溶融し、窒化ガリウムの単結晶を成長させるという製造方法である。

【0006】

このように、ナトリウムに加え、アルカリ金属（Naを除く）若しくはアルカリ土類金属またはそれらの双方を添加すれば、さらに低圧力化を図ることができ、得られる単結晶の黒化を防止し透明化も図ることができる。例えば、カルシウムを加えると、約15atm（約1.5MPa）程度にまで圧力を下げることができ、しかも得られる単結晶は無色透明である。

【0007】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明をさらに詳しく説明する。

【0008】

本発明において、アルカリ金属は、リチウム（Li）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）およびフランシウム（Fr）であり、アルカリ土類金属は、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Br）およびラジウム（Ra）である。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上で併用してもよい。このなかで、好ましいのは、Ca、K、Rb、Csであり、より好ましいのはCaである。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の添加比率（mol%）は、ナトリウム（Na）とアルカリ金属およびアルカリ土類金属との合計に対し、例えば、0.1～99mol%の範囲であり、好ましくは、0.1～50mol%の範囲であり、より好ましくは2.5～30mol%の範囲である。また、カルシウム（Ca）を単独で使用する場合、ナトリウム（Na

) とカルシウム (Ca) との合計に対するカルシウム (Ca) の比率 (m o 1 %) は、例えば、0. 1 ~ 9 9 m o 1 % の範囲であり、好ましくは、0. 1 ~ 5 0 m o 1 % の範囲であり、より好ましくは 2. 5 ~ 3 0 m o 1 % の範囲である。また、ガリウム (Ga) とナトリウム (Na) との合計に対するナトリウム (Na) の比率 (m o 1 %) は、例えば、0. 1 ~ 9 9. 9 m o 1 % の範囲であり、好ましくは、3 0 ~ 9 9 m o 1 % の範囲であり、より好ましくは 6 0 ~ 9 5 m o 1 % の範囲である。ガリウム：ナトリウム：カルシウムの m o 1 比は、3. 7 : 9 . 7 5 : 0. 2 5 が、特に好ましい。

【0009】

本発明において、前記溶融の条件は、例えば、温度 1 0 0 ~ 1 5 0 0 ℃、圧力 1 0 0 P a ~ 2 0 M P a であり、好ましくは、温度 3 0 0 ~ 1 2 0 0 ℃、圧力 0 . 0 1 M P a ~ 1 0 M P a であり、より好ましくは、温度 5 0 0 ~ 1 1 0 0 ℃、圧力 0. 1 M P a ~ 6 M P a である。

【0010】

本発明において、前記窒素 (N) 含有ガスは、例えば、窒素 (N₂) ガス、アンモニア (NH₃) ガス等であり、これらは混合して使用してもよく、混合比率は制限されない。

【0011】

本発明の製造方法は、例えば、図 1 に示す装置を用いて実施される。図 1 (A) に示すように、この装置は、ガスボンベ 1 と、電気炉 4 と、電気炉 4 の中に配置された耐熱耐圧容器 3 とを有す。ガスボンベ 1 にはパイプ 2 1 が接続されており、このパイプ 2 1 には、ガス圧力調節器 5 および圧力調節バルブ 2 5 が配置されており、また途中からリークパイプが取り付けられており、その先にはリークバルブ 2 4 が配置されている。パイプ 2 1 はパイプ 2 2 と接続し、パイプ 2 2 はパイプ 2 3 と接続し、これが電気炉 4 の中まで進入して耐圧耐熱容器 3 に接続している。また、図 1 (B) に示すように、耐圧耐熱容器 3 の中には、坩堝 6 が配置され、この中に、ガリウムおよびナトリウムと、アルカリ金属 (Na を除く) およびアルカリ土類金属のいずれか若しくは双方とが配置されている。前記坩堝としては、例えば、BN 坩堝が使用できる。

【0012】

この装置を用いた窒化ガリウムの単結晶の製造は、例えば、つぎのようにして行われる。まず、坩堝6に、ガリウム、ナトリウム、カルシウム等の材料を入れ、これを耐圧耐熱容器3内に配置する。この耐圧耐熱容器3を、パイプ23の先端部を接続した状態で、電気炉4内に配置する。この状態で、ガスボンベ1から、パイプ(21、22、23)を通して窒素含有ガスを耐圧耐熱容器3内に送ると共に、電気炉4で加熱する。耐圧耐熱容器3内の圧力は、圧力調節器5により調節する。そして、一定時間、加圧、加熱することにより、前記材料を溶融して窒化ガリウムの単結晶を成長させる。その後、得られた単結晶を坩堝から取り出す。

【0013】

つぎに、本発明の製造方法において、窒化ガリウム単結晶を予め準備し、これに、窒素(N)含有ガス存在下、ガリウム(Ga)と、ナトリウム(Na)と、アルカリ金属(Naを除く)およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との溶融液を接触させ、前記単結晶を核にして新たな窒化ガリウム単結晶を成長させることが好ましい。この方法によれば、単結晶生成の条件(温度、圧力等)を、さらに穏やかにすることも可能である。核となる窒化ガリウム単結晶の形態は、特に制限されないが、例えば、薄膜の形態が好ましい。この薄膜は、基板の上に形成したものであってよい。基板の材質としては、例えば、サファイア、シリコン(Si)、ガリウム・砒素(GaAs)、窒化ガリウム(GaN)、窒化アルミニウム(AlN)、炭化ケイ素(SiC)、窒化ホウ素(BN)、酸化リチウムガリウム(LiGaO₂)、ホウ素化ジルコニア(ZrB₂)、酸化亜鉛(ZnO)、各種ガラス、各種金属、リン化ホウ素(BP)、MoS₂、LaAlO₃、NbN、MnFe₂O₄、ZnFe₂O₄、ZrN、TiN、リン化ガリウム(GaP)、MgAl₂O₄、NdGaN₃、LiAlO₂、ScAlMgO₄、Ca₈La₂(PO₄)₆O₂等がある。核となる窒化ガリウム単結晶薄膜の厚みは、特に制限されず、例えば、0.0005~100000μm、好ましくは0.001~50000μm、より好ましくは0.01~5000μmの範囲である。窒化ガリウム単結晶薄膜は、例えば、有機金属気相成長法(MOCVD法)、ハライド気

相成長法（H V P E）、分子線エピタキシー法（M B E法）等によって、基板上に形成できる。また、基板上に窒化ガリウム薄膜を形成したものは、市販されているので、それを使用してもよい。

【0014】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。

【0015】

(実施例1)

図1に示す装置を用い、上述と同様にして、窒化ガリウムの単結晶を製造した。すなわち、ガリウム、ナトリウム、カルシウムをBN坩堝に入れ、窒素（N₂）ガス雰囲気下、以下の条件で加熱加圧溶融し、窒化ガリウムの単結晶を育成した。なお、ナトリウムとカルシウムの配合比は、以下に示すように6種類の配合比にした。

【0016】

(製造条件)

育成温度：800℃

育成圧力（N₂）：30 atm (3.04 MPa)

育成時間：96時間

使用坩堝：BN坩堝

【0017】

(配合割合)

ガリウム（Ga）1gに対し、以下の表の割合で、ナトリウム（Na）とカルシウム（Ca）と配合した。

サンプルNo.	Na : Ca (mol比)	Na (g)	Ca (g)
1.	9.75 : 0.25	0.85956	0.038422
2.	9 : 1	0.79344	0.153688
3.	8.5 : 1.5	0.74936	0.230531
4.	8 : 2	0.70528	0.307375

5.	7. 5 : 2. 5	0. 6612	0. 384219
6.	7 : 3	0. 61712	0. 461063

【0018】

このようにして得られた、6種類の窒化ガリウムの単結晶（サンプル1～6）について、以下の方法により、窒化ガリウムであることの確認および窒化ガリウムの生成量を測定した。また、単結晶の黒化は、目視観察および光学顕微鏡観察により評価した。その結果を以下に示す。なお、比較例として、圧力を5 MPaとし、カルシウムを添加しなかった以外は、実施例と同様にして（Ga : Na（質量比）= 3 : 7）窒化ガリウムの単結晶を製造した。

【0019】

(窒化ガリウムの確認)

窒化ガリウムの確認は、元素分析（EDX）、ホトルミネセンス（PL）により行った。元素分析は、電子顕微鏡により試料の位置を確認しながら、加速電圧15 kVの電子線照射により行った。ホトルミネセンス測定は、常温でヘリウム-カドミウムレーザー光照射により行った。

【0020】

(窒化ガリウム生成量の測定方法)

得られた結晶について粒径分布測定を行い、存在割合を計算することで測定した。

【0021】

Ga 1. 00 (g) に対する

サンプルNo.	Na : Ca (モル比)	窒化ガリウムの生成量 (g)
1.	9. 75 : 0. 25	0. 09102
2.	9 : 1	0. 16016
3.	8. 5 : 1. 5	0. 11704
4.	8 : 2	0. 13543
5.	7. 5 : 2. 5	0. 13827
6.	7 : 3	0. 01699

比較例 (Naのみ) 0.01549

【0022】

上記のように、実施例の場合は、低圧力で窒化ガリウムの単結晶を得ることができ、しかもナトリウムのみを用いた比較例に比べ、生成量が同等かそれ以上であった。

【0023】

図2に、実施例の窒化ガリウムの単結晶の写真を示す。同図において、上は、サンプルNo. 1の単結晶の写真であり、下は、サンプルNo. 2の単結晶の写真である。同図において、左は、光学顕微鏡写真で、倍率は上下とも245倍であり、右は、SEM写真で、上は6000倍、下は15000倍の倍率である。同図に示すように、これらの単結晶は、無色透明で高品質であった。その他のサンプルも、同様に、無色透明で高品質であった。これに対し、比較例の単結晶は黒化していた。

【0024】

(実施例2)

育成圧力 (N_2) を15 atmに設定して、窒化ガリウムの単結晶を製造した。また、ガリウム (Ga) 1gに対し、ナトリウム (Na) 0.74936g、カルシウム (Ca) 0.153688gを配合した ($Na : Ca = 9 : 1$)。これら以外は、実施例1と同様にして窒化ガリウムの単結晶を製造した。その結果、得られた窒化ガリウムの生成量は、0.06902gであった。

【0025】

(実施例3)

長方形状のサファイア基板 (縦4mm、横15mm、厚み0.3mm) の上に、窒化ガリウム単結晶の薄膜 (厚み3 μ m) を形成したものを準備した。これを、BN坩堝 (内径19mm、深さ5mm) に入れ、さらに、ガリウム (Ga)、ナトリウム (Na)、カルシウム (Ca)を入れた。そして、これを、図1に示す装置の耐圧耐熱容器内にセットした。そして、窒素ガスを前記容器内に注入し、加熱して、前記薄膜の上に、窒化ガリウムの単結晶を成長させた。この条件を、下記に示す。また、得られた単結晶のSEM写真を、図3に示す。

【0026】

(製造条件)

育成温度：800℃

育成圧力：30 atm (3.04 MPa)

育成時間：24時間

Na : Ca = 9 : 1 (ガリウム1gに対するモル比)

【0027】

図3において、(A)が、500倍のSEM写真であり、(B)が、6000倍のSEM写真である。図示のように、サファイア基板12の上に、窒化ガリウム単結晶11の成長が確認できた。

【0028】**【発明の効果】**

以上のように、本発明の製造方法によれば、従来よりも、低圧力で黒化していない高品質の窒化ガリウムの単結晶が製造できる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

(A)および(B)は、窒化ガリウムの単結晶を製造する装置の一例の構成を示す概略図である。

【図2】

本発明の製造方法の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡(SEM)の写真である。

【図3】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡(SEM)の写真であり、(A)は500倍の写真であり、(B)は6000倍の写真である。

【符号の説明】

1 ガスポンベ

3 耐圧耐熱容器

4 電気炉

5 圧力調節器

6 埠堀

7 材料

11 硝化ガリウム単結晶

12 サファイア基板

21、22、23 パイプ

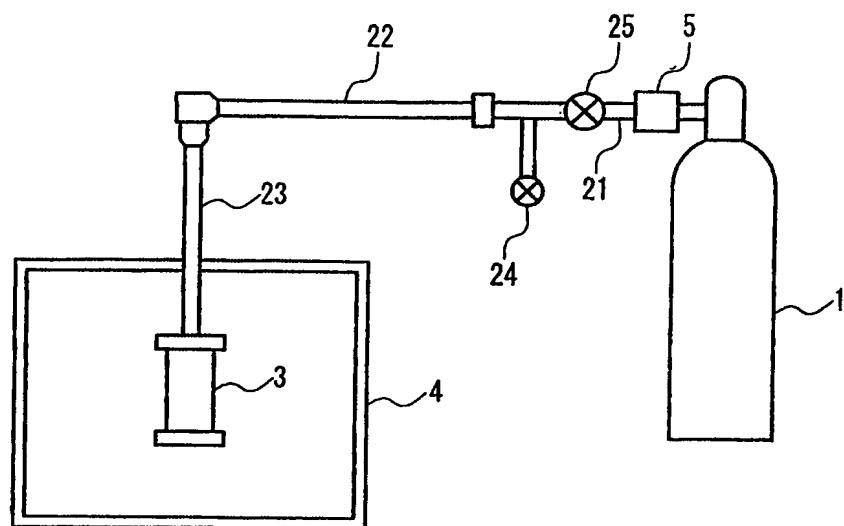
24、25 バルブ

【書類名】

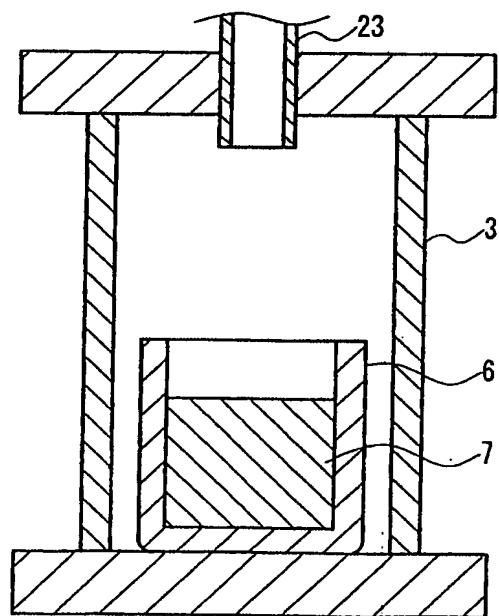
図面

【図 1】

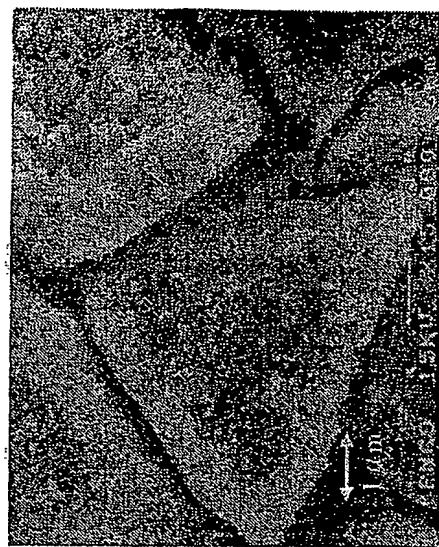
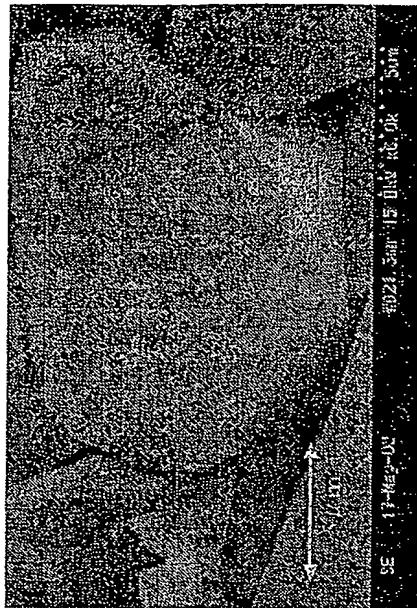
(A)



(B)

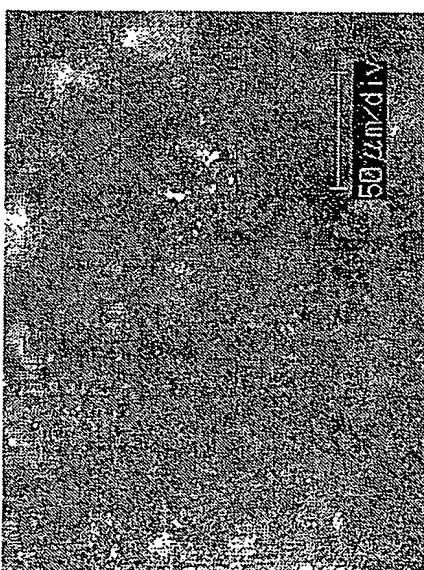
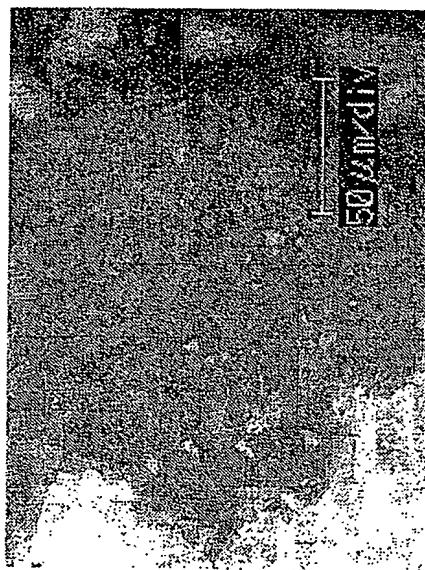


【図2】



9.75:0.25
↑

9:1
↑

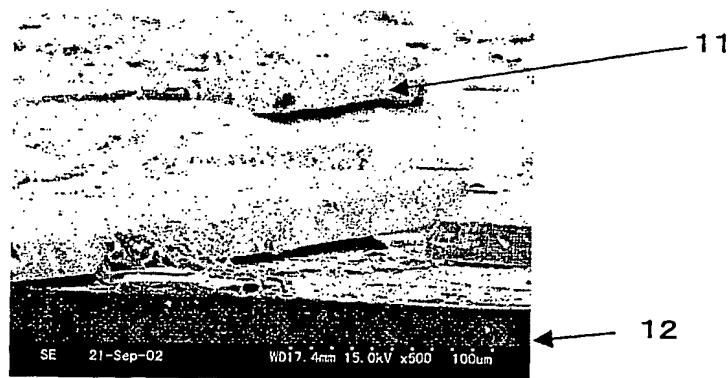


特願2002-339875

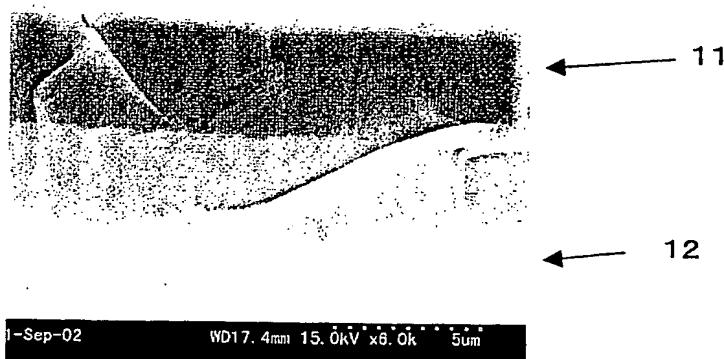
ページ： 3/E

【図3】

(A)



(B)



出証特2003-3061541

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低圧力で黒化しない高品質の窒化ガリウムを製造する。

【解決手段】 窒素ガス雰囲気下、ガリウム、ナトリウムおよびカルシウムをBN坩堝に入れて、温度800℃、圧力30atm（約0.3MPa）で、溶融し、単結晶を96時間育成する。ガリウム：ナトリウム：カルシウムのmol比は、3.7：9.75：0.25が好ましい。図2の走査電子顕微鏡写真に示すように、得られる単結晶は無色透明で、高品質である。なお、カルシウムに加え若しくはカルシウムに代えて、そのアルカリ金属（Naを除く）やアルカリ土類金属（Caを除く）を添加しても良い。

【選択図】 図2

特願2002-339875

出願人履歴情報

識別番号 [801000061]

1. 変更年月日 2001年 9月13日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内
氏 名 財団法人大阪産業振興機構